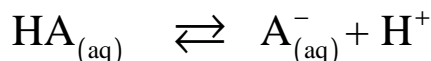


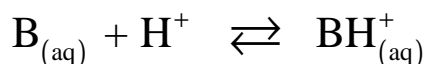
Transformations chimiques s'effectuant en deux sens

I. Rappel des réactions acide-base:

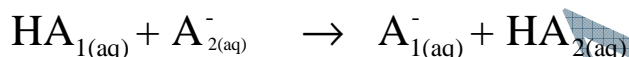
- Un acide, selon Bronsted, est une espèce chimique capable de céder un **proton H^+** .



- La base, selon Bronsted, est une espèce chimique capable de capter un **proton H^+** .



- Réactions acide-base est une réaction dans laquelle interviennent 2 couples acido-basique HA_1 / A_1^- et HA_2 / A_2^- avec un transfert d'un proton de l'acide de l'un des couples vers la base de l'autre.



- Un **amphotère ou ampholyte** est une espèce chimique qui peut jouer simultanément le rôle d'un acide ou d'une base.

exemple :



- Exemples de couple acide-base:

couple acide-base	forme acide	forme basique
HCl / Cl^-	HCl	Cl^-
CH_3COOH / CH_3COO^-	CH_3COOH	CH_3COO^-
H_2SO_4 / HSO_4^-	H_2SO_4	HSO_4^-
HSO_4^- / SO_4^{2-}	HSO_4^-	SO_4^{2-}
NH_4^+ / NH_3	NH_4^+	NH_3
H_3O^+ / H_2O	H_3O^+	H_2O
Na^+ / NaOH	Na^+	NaOH

II. pH d'une solution aqueuse:

a. Définition de pH:

Le pH (potentiel d'Hydrogène) d'une solution aqueuse est un nombre **sans unité** compris entre **0 et 14** à 25 °C; c'est l'opposé du *logarithme décimal* de sa concentration en ions oxonium (hydronium) H_3O^+ exprimée en *mole / litre* :

$$pH = - \log[H_3O^+] \quad \Leftrightarrow \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Remarque : La formule est valable pour $[H_3O^+] < 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b. Mesure de pH:

Le pH se mesure avec:

- **Papier pH**. Il donne une estimation du pH d'une solution aqueuse: Il est imbibé d'indicateurs colorés qui ont la propriété de changer de couleur selon la valeur du pH de la solution aqueuse.



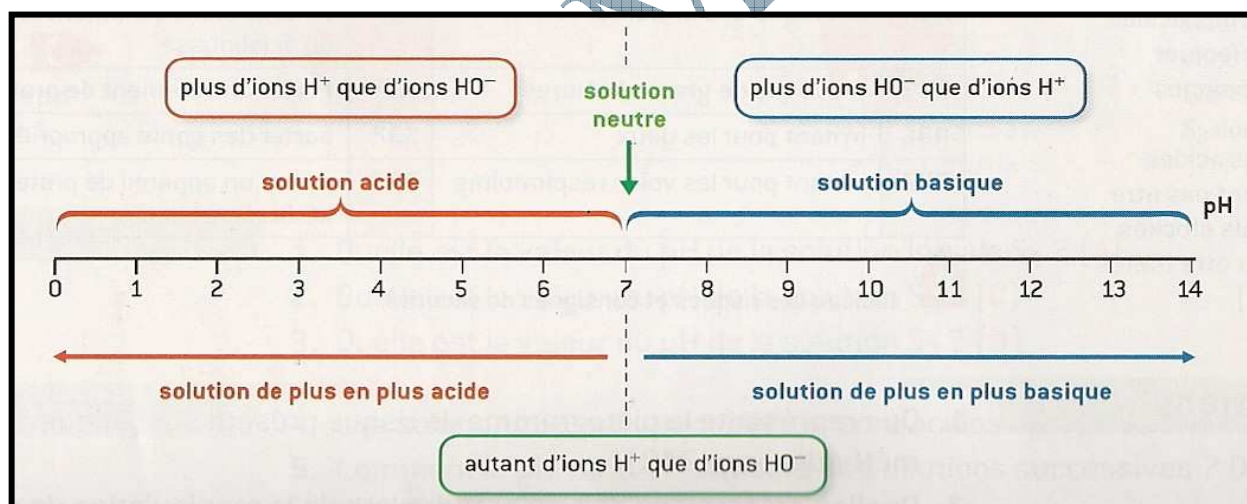
- **pH-mètre** qui est un appareil qui permet de mesurer, avec plus de précision que le papier pH.

**c. Lien entre les ions H^+ et HO^- et le pH.**

Toute solution aqueuse contient des molécules d'eau H_2O , des ions **hydrogène H^+** et des ions **hydroxyde HO^-** .

Pour un même volume :

- Une solution **ACIDE** ($pH < 7$) contient **PLUS** d'ions hydrogène H^+ que d'ions hydroxyde HO^-
- Une solution **BASIQUE** ($pH > 7$) contient **MOINS** d'ions hydrogène H^+ que d'ions hydroxyde HO^-
- Une solution **NEUTRE** ($pH = 7$) contient **AUTANT** d'ions hydrogène H^+ que d'ions hydroxyde HO^-

**III. Avancement d'une transformation chimique:****a. Avancement maximal et avancement final :**

- Transformation chimique totale :

Dans la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'eau, on obtient une solution dont le pH vaut 2 pour une concentration en $HCl_{(g)}$ dissoute $C(HCl) = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et le volume de la solution $V = 100 \text{ mL}$.

équation de la réaction :		$\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Cl}_{(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$			
Etat	Avancement	Quantité de matière (mol)			
Etat initial	$x = 0$	$n_0(\text{HCl})$	excès	0	0
En cours	x	$C \times V - x$		x	x
Etat final	$x = x_f$	$C \times V - x_f$		x_f	x_f

□ *Calculons x_f :*

On constate que le pH se stabilise à $\text{pH} = 2$ donc la réaction dans son état final, d'après le tableau d'avancement on trouve

$$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V = 10^{-\text{pH}} \times V = 10^{-2} \times 0,1 = 10^{-3} \text{ mol}$$

□ *Calculons x_{max} :*

L'eau est en excès donc le réactif limitant est HCl :

$$C \times V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C \times V = 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit que $x_f = x_{\text{max}}$, on dit que la réaction est totale.

➤ Transformation chimique non totale :

Dans la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau, on obtient une solution dont le pH vaut 3,4 pour une concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et le volume de la solution $V = 100 \text{ mL}$.

équation de la réaction :	Avancement (en mol)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$			
Etat initial	$x = 0$	$n_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = C \times V$	Excès	0	0
En cours	x	$C \times V - x$		x	x
Etat final	$x = x_f$	$C \times V - x_f$		x_f	x_f

□ *Calculons x_f :*

On constate que le pH se stabilise $\text{pH} = 3,4$ donc la réaction dans son état final, d'après le tableau d'avancement on trouve

$$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V = 10^{-\text{pH}} \times V = 10^{-3,4} \times 0,1 = 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

□ *Calculons x_{max} :*

L'eau est en excès donc le réactif limitant est $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$:

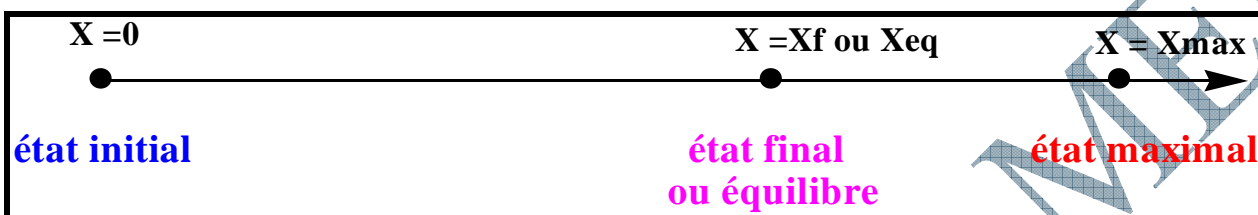
$$C \times V - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C \times V = 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit que $x_f < x_{\max}$, on dit que la réaction est limitée.

b. Taux d'avancement :

On distingue 2 états :

- Etat final ou état d'équilibre x_f ou x_{eq} : à la fin de la réaction on retrouve dans la solution à la fois les produits et les réactifs « ce qui reste »
- Etat maximal x_{\max} : c'est lorsque l'un des réactifs (ou bien les 2) est limitant.



On définit le taux d'avancement τ d'une réaction chimique, *un nombre sans unité*, est le rapport de l'avancement final x_f par l'avancement maximal x_{\max}

- Si $\tau = 1$: la réaction est totale,
- si $\tau = 0$: il n'y a pas de réaction
- si $0 < \tau < 1$: la réaction non total ou non complète

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

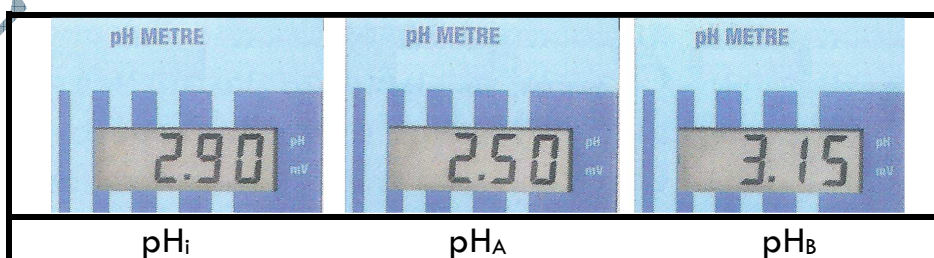
Remarque :

On peut écrire la valeur de τ en pourcentage.

c. Evolution d'une transformation incomplète :

Expériences :

- Préparer une solution aqueuse (S) d'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ par dissolution d'acide éthanoïque dans de l'eau pure. Verser, dans 2 béchers A et B, un même volume $V_i = 20 \text{ mL}$ de solution (S). Mesurer le pH_i .
- Ajouter avec précaution 2 gouttes d'acide éthanoïque pur CH_3COOH dans le bécher A après agitation, mesurer le pH_A de la solution obtenue.
- Ajouter environ 0,5 g d'éthanoate de sodium solide CH_3COONa dans le bécher B après agitation, mesurer le pH_B de la solution obtenue.

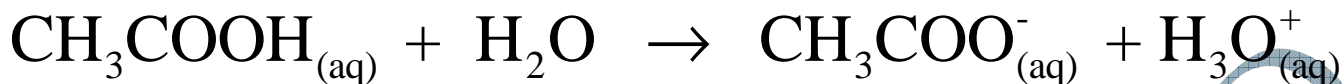


- 1) Ecrire l'équation de la réaction acido-basique qui a eu lieu lors de la préparation de la solution (S).
- 2) Dans quel sens le système chimique contenu dans le bécher A va-t-il évolué ?

3) Dans quel sens le système chimique contenu dans le bécher B va-t-il évolué ?

Exploitation :

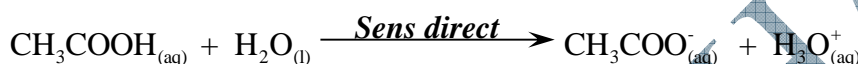
1) La valeur de pH indique des ions oxonium sont apparus lors de la préparation de la solution aqueuse (S). en effet, il se produit une réaction acido-basique entre l'acide éthanoïque et l'eau selon l'équation :



2) Influence de la concentration initiale en acide de la solution :

En ajoutant 2 gouttes d'acide éthanoïque, on constate une diminution du pH. or le pH et la concentration des ions oxonium varient en sens inverse donc la diminution du pH résulte donc d'une augmentation de la concentration en ions oxonium.

Le système a donc évolué dans le sens de la formation des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$, c'est à dire dans le **sens direct** de l'équation de la réaction.



3) Influence de la quantité d'ions acétate introduite :

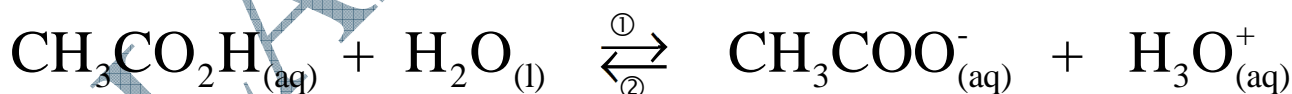
En ajoutant 0,5 g d'éthanoate de sodium CH_3COONa , on constate une augmentation et donc une diminution de la concentration des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$. Cette diminution est due à la disparition des ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ du milieu réactionnel.

Le système a donc évolué dans le sens de la disparition des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$, c'est à dire dans le **sens inverse** de l'équation de la réaction.

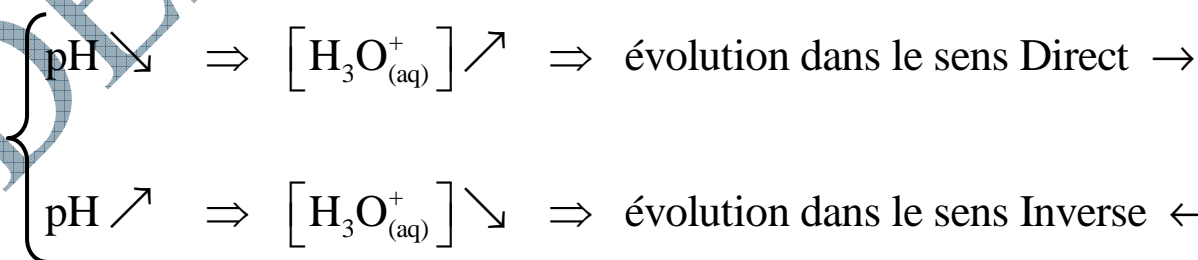


Conclusion :

Donc on représente ce type de réaction :



① Sens direct et ② Sens inverse

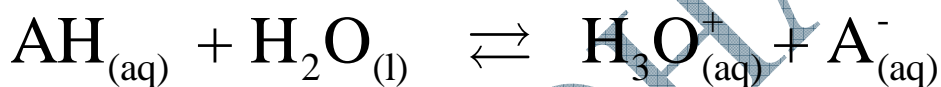


IV. Etat d'équilibre d'un système chimique :

Dans l'exemple précédent on a :

- Dans le sens « direct » : $\text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{A}^-_{(aq)}$
- Dans le sens « inverse » : $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{A}^-_{(aq)} \rightarrow \text{AH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

- Ces deux équations de réaction correspondent à une **même** transformation chimique ayant **deux** évolutions possibles.
- Lorsque l'une ou l'autre de ces évolutions a atteint son avancement final :
 - Il y a dans le milieu réactionnel les quatre espèces H_3O^+ , $\text{A}^-_{(\text{aq})}$, $\text{AH}_{(\text{aq})}$ et H_2O .
 - A l'état microscopique, ces espèces réagissent toujours entre elles aussi bien dans le sens « direct » que dans le sens « inverse », mais la vitesse de formation d'une espèce est égale à la vitesse de disparition de cette même espèce.
 - A l'état macroscopique, le système **semble ne plus évoluer** ; il semble figer. Les quantités de matière (et les concentrations) des réactifs et des produits sont stationnaires.
- On dit que les quatre espèces sont en «**état d'équilibre**». On parle d'**équilibre dynamique** parce que deux réactions inverses et simultanées s'effectuent à la même vitesse.
- Dans l'écriture de l'équation de la réaction de la transformation chimique qui aboutit à un état d'équilibre, la flèche habituelle est remplacée par le signe « \rightleftharpoons ».
- On écrit donc pour la transformation étudiée :



Exercice d'application N°1 :

On considère la réaction de dissolution d'un acide AH dans l'eau.

1. Ecrire l'équation traduisant la transformation entre l'acide AH et l'eau et dresser son tableau d'avancement.
2. Exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ en fonction de pH de la solution.
3. Exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ en fonction de σ la conductivité de la solution et des conductivités molaire ioniques des ions dans la solution.
4. Exprimer X_f en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ et V_s le volume de la solution.
5. Donner l'expression du taux d'avancement τ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ et de C la concentration molaire de la solution.
6. Exprimer $[\text{AH}]$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$ et de C.

Exercice d'application N°2 :

A l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductivité $\sigma = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration molaire $C_A = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Calculer la concentration molaire des espèces chimiques présentes dans la solution.
2. Calculer le pH de la solution.
3. Vérifier que la réaction de l'acide éthanóïque sur l'eau n'est pas totale.

On donne à 25°C : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}} = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$